石墨烯-金等离激元杂化，实现中红外辐射的主动控制

Matthew Feinstein、Euclides Almeida纽约市立大学皇后学院物理系，美国纽约州法拉盛，邮编 11367；纽约市立大学研究生中心，美国纽约州纽约市，邮编 10016*作者电子邮箱地址：*euclides.almeida@qc.cuny.edu*

摘要

环境与生物传感、远距离探测和天文学中的许多关键应用都依赖于在中红外范围工作的器件。遗憾的是，目前的中红外器件成本高昂，且可调谐性有限。有人提出利用可调谐表面等离激元的激发，将纳米结构石墨烯用于有源中红外器件，但由于其与自由空间辐射的耦合较弱且存在等离激元阻尼，通常效率较低。我们提出了一种替代方案：石墨烯等离激元与金的局域等离激元耦合，形成杂化模并提高耦合效率。我们展示了一种超表面，在中等掺杂（0.35 eV）条件下激发杂化等离激元，其透射调制率为17%。我们还评估了该超表面作为中红外调制器的性能，测得开关速度最高可达16 kHz。最后，我们提出一种方案，可在热辐射范围内激发强耦合的金-石墨烯间隙等离激元，其应用包括非线性光学、慢光和传感。

引言

在电磁波谱的中红外区域工作的器件具有重要应用，可用于成像、传感、通信和天文学；这是因为在 3-5 μm 到 8-12 μm 之间存在独特的分子“光谱指纹”以及大气透明窗口。然而，由于缺乏带隙足够小的材料，且器件需要在较低温度下工作，中红外技术的发展受到阻碍。电荷中性状态下没有带隙的石墨烯，在太赫兹和中红外范围内可吸收 2.3% 的光，这一数值由精细结构常数[1]确定。对于单原子层厚材料而言，这一数值相当可观，但对于超表面调制器等应用却仍显不足[2,3]。尽管如此，纳米结构石墨烯可通过局域表面等离激元与光耦合，从而增强光吸收和散射[4-8]。此外，通过电荷注入，可在中红外的大范围内调谐石墨烯等离激元共振。然而，由于波矢失配、厚度较薄以及与基底的相互作用，耦合效率较低

石墨烯，等离激元阻尼，以及与基底的相互作用 [5,6]。具体而言，直接对石墨烯进行图案化会在边缘引入缺陷，使边缘失去电活性 [6]。测得的石墨烯纳米结构中红外消光率一直低于 10% [4-6,9-12]，但有一项显著例外：在顶栅结构中，以高电容离子凝胶作为栅介电层，在高掺杂浓度（0.8 eV）下实现了 40% 的消光 [11]。

最近，人们提出了其他增强吸收的方案，利用金天线或狭缝与石墨烯等离激元相互作用 [13-16]。Kim 等人通过在低介电常数衬底上设计镜像电荷，实现了石墨烯纳米带超表面的近乎完美吸收，并展示了一种基于反射率工作的中红外调制器 [15]。Zeng 等人展示了一种超表面中红外调制器，其反射调制深度高达 90%，以及一种空间光调制器器件 [16]。这些令人振奋的成果表明，石墨烯可作为主动中红外光学元件和器件的平台。

在此，我们提出一种替代方案，该方案基于金-石墨烯等离激元的杂化，利用它们之间强烈的近场相互作用，在整个中红外范围内产生可调谐且尖锐的等离激元共振。在这一方案中， 石墨烯本身无需进行刻蚀（从而避免形成石墨烯惰性区域），而金纳米棒则增强了与光的耦合。我们展示了一种超表面，其中混合型类石墨烯等离激元共振可通过施加外加电压进行调谐，在中等掺杂条件下实现高达20%的差分透射率。我们还通过向栅极施加振荡电压源并测量光调制，探索了该器件作为电光调制器的潜在应用。最后，我们提出了一种工作于热辐射范围的超表面设计，该设计展示了石墨烯与金等离激元之间的强耦合，并在传感和非线性光学领域具有潜在应用价值。

杂化模型

等离激元学中的杂化概念由 Prodan 等人提出，用于解释金属纳米结构中的等离激元共振 [17]。该概念最初应用于金属纳米壳，后来被用于解释和设计众多复杂结构中的等离激元共振 [18-20]，包括纳米结构石墨烯中的共振 [10,21]。这一强大的概念借鉴了化学杂化的思想，为解释等离激元共振和可视化电荷分布提供了直观图景。在我们的研究中，图 1(a) 所示的超表面设计将基于石墨烯与金等离激元之间的杂化。 该超表面由按周期性排列沉积在石墨烯表面上的金纳米棒构成。中红外光激发

金纳米棒中的局域表面等离激元（局域表面等离激元），进而激发局域在金棒尖端之间间隙中的石墨烯局域表面等离激元[22,23]。由于彼此离很近，它们会强烈耦合，形成杂化模式。我们可以通过调节几何结构和栅极电压来控制石墨烯与金的局域表面等离激元频率之间的失谐。我们将分别考虑两种情况：这两个共振相距较远时，以及二者匹配时。图 1(b) 展示了我们设计中杂化的概念。石墨烯与金等离激元将通过近场耦合，根据其电荷密度分布形成两种新的杂化模式。在成键（对称）模式中，电荷密度主要集中在石墨烯上；而在反键（反对称）模式中，电荷将分布在石墨烯和金纳米棒上。这一图景等同于耦合谐振子，但杂化概念提供了耦合起源的微观描述。共振将通过电磁模拟计算，并纳入各材料介电常数或表面电导率的模型（见补充信息）。

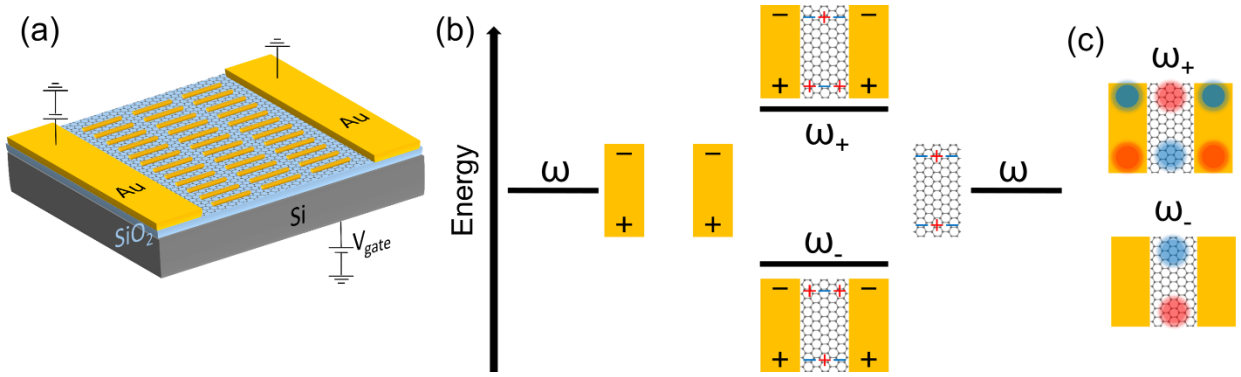


图 1. 石墨烯与金等离激元之间的杂化。a）杂化金-石墨烯超表面器件的设计。SiO_2 介质间隔层的厚度为 90 nm。石墨烯层置于金纳米棒与 SiO_2 间隔层之间。b）杂化现象的示意图。入射光沿金棒的长轴（垂直方向）偏振。金纳米棒周围的近场与石墨烯中沿水平方向传播的暗等离激元耦合。金和石墨烯等离激元发生杂化，形成两个新模式，其能量 $\hbar\omega_-$ 和 $\hbar\omega_+$ 取决于石墨烯上的电荷分布。c）反对称（ω_+）和对称（ω_-）模式的净电荷密度。红色和蓝色云团表示相反的电荷。

结果

失谐共振

我们首先考虑金和石墨烯的局域表面等离激元均处于失谐状态的情形。设计如图 2(a) 所示，图 2(b) 展示了石墨烯费米能级变化时计算得到的光谱。当费米能级设为 0 时，光谱仅显示金棒的一个宽共振峰，峰值位于 4 μm 和 9.6 μm。光谱中的其他特征将在后面的实验部分解释。

通过调节石墨烯的费米能级，可以观察到中心位于 7.5 μm 以及 11–13 μm 范围内的共振。石墨烯局域表面等离激元的耦合作用也会使原本位于 4 μm 附近的峰发生偏移，不过这一影响较为有限。尽管这些模式发生了杂化，在我们能够达到的化学势范围内，石墨烯和金局域表面等离激元通常仍保留各自原有的特性。因此，对于失谐共振，我们分别将这些杂化模式称为 类石墨烯和类金。图 2(c) 中计算得到的该超表面在 7.5 μm 处的电荷分布证实，此共振为 类石墨烯。

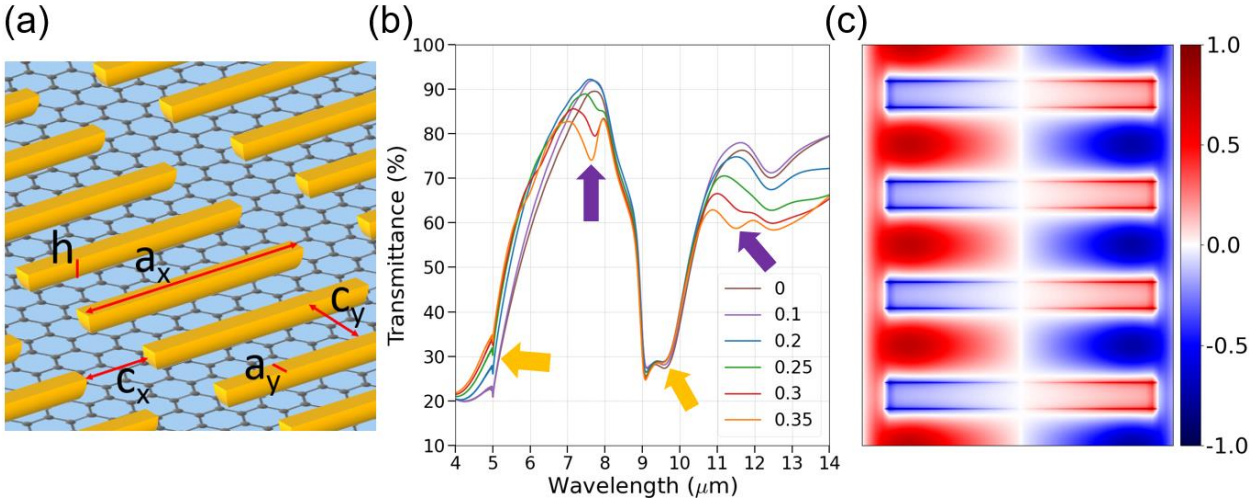


图 2. 用于失谐共振的石墨烯-金混合超表面设计。a) 超表面的参数：a_x =1210 nm，a_y = 70 nm，c_x = 270 nm，c_y = 150 nm。金纳米棒的高度 h 为 25 nm。光沿 x 轴方向偏振。b) 在不同石墨烯费米能级（单位：eV）下，超表面在中红外波段内的计算透射率。金色和紫色箭头分别表示“类金”和“类石墨烯”共振。石墨烯的阻尼参数为 0.02 eV。c) 在 λ = 7.5 μm 处计算得到的电荷密度图（任意单位）。电荷主要集中在石墨烯区域，共振特性本质上属于石墨烯等离激元。

图3(a)展示了所制备超表面的扫描电子显微镜（SEM）图像，该超表面采用电子束光刻技术制备于一款基于化学气相沉积（CVD）生长石墨烯的场效应晶体管器件上[24]（见方法部分）。超表面的总面积为250x250 μm^2。使用傅里叶变换红外光谱仪（FTIR）测量了所制备器件的光谱响应，结果如图3(c)所示。通过调节栅极电压，将石墨烯化学势从0调至0.35 eV。图3(d)展示了微分消光，其定义为 $\Delta T(E_F) = 1 - T(E_F)/T_{CNP}$，其中，$T(E_F)$和$T_{CNP}$ 分别是石墨烯费米能级E_F 处及电荷中性点（CNP，$E_F = 0$）处的透射率。该指标有助于比较我们的石墨烯超表面在给定掺杂水平下与石墨烯处于CNP时的性能。FTIR数据表明，在对应大气窗口的11.5 μm处，微分消光高达17%；在7.5处则为11%

μm。这两个共振对应于类石墨烯等离激元。在金属金类局域表面等离激元发生偏移、从而导致透射率升高的区域，可以观察到一些负微分透射。金棒共振峰值出现在约4和9.6 μm处；在9.6 μm区域与二氧化硅声子[5,6]耦合后，会产生表面增强红外吸收（SEIRA）效应[25,26]。12.8 μm附近的第二个峰对石墨烯化学势的调节较为敏感，这是由于12.4 μm附近的二氧化硅表面光学声子导致共振分裂所致[27]。由于石墨烯损耗较低，类石墨烯局域表面等离激元的线宽比金局域表面等离激元更窄。

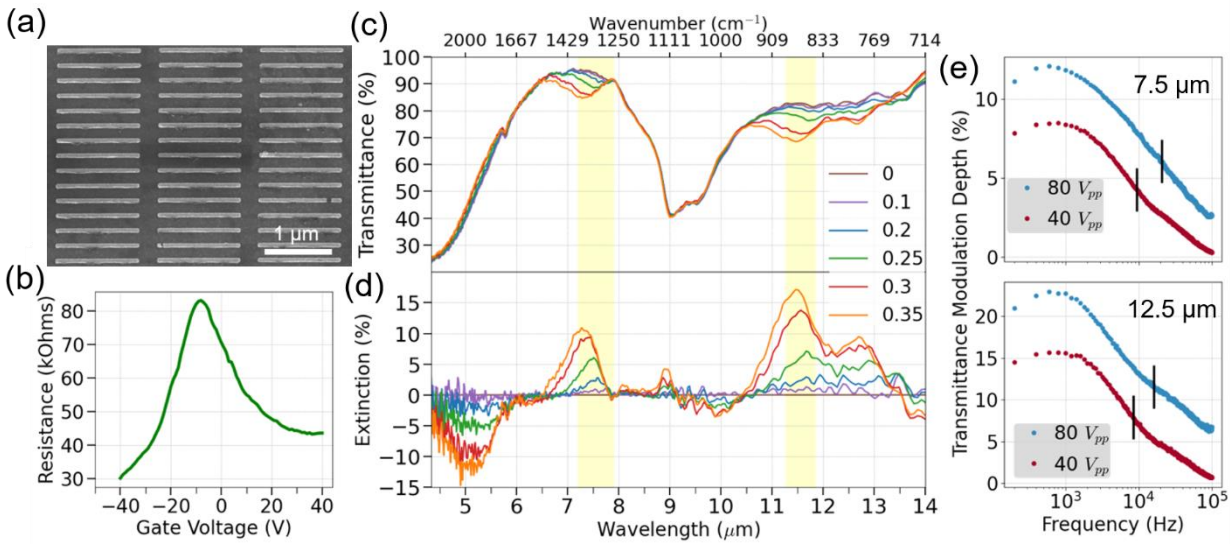


图3. 制备的超表面的表征。a）器件局部的扫描电子显微镜图像。b）场效应晶体管器件的转移曲线。c）测得的透射率随石墨烯费米能级（单位为 eV）的变化。d）计算得到的微分消光。e）中红外调制器在峰峰值分别为 80 V（蓝色）和 40 V （红色）的正弦栅极电压下的频率响应表征。调制实验使用光学带通滤波器，分别在 7.5 μm （上）和 11.5 μm （下）处进行，对应于 (c) 和 (d) 中的黄色带。截止频率（相对于最大调制幅度的 -3 dB、50%）以黑色竖线标出。

此外，我们在栅极上施加交流电压源，在一系列调制频率下进行电光调制实验，同时测量特定波长处的透射调制。我们使用中红外带通滤波器选择波长，并通过锁相放大器进行测量。透射调制数据（图 3(e)）显示，11.5 μm 光的调制深度最高可达 23%，且在约 16 kHz 以内始终保持在最大调制深度的 3 dB（50%）范围内。这表明该器件有望用作电光调制器或激光噪声抑制器。鉴于该器件

可在大气窗口内工作，同时接触环境大气，并处于室温。这些结果采用标准基底（二氧化硅覆于硅上）的化学气相沉积石墨烯实现，该材料经过多轮光刻工艺处理，因此能够合理反映此类器件规模化生产后的性能。

器件的消光光谱会受到所用基底类型以及石墨烯迁移率的显著影响。我们的实验表明，使用二氧化硅基底时，由于折射率色散[28]，器件产生了多个共振，但光谱的可调性受到限制。为了解决这一局限，我们对 Al_2O_3，进行了数值模拟，结果呈现在补充图1中。这些模拟表明，通过使用 Al_2O_3 基底，我们可以将石墨烯共振从 9 μm 调谐至 6.5 μm，从而实现更高的光谱可调性。此外，我们发现，即使使用低迁移率石墨烯，仍然能够获得显著的响应

同频共振

现在，我们将注意力集中于金和石墨烯等离激元共振具有相同频率的情况。金和石墨烯的最佳等离激元共振分别位于电磁波谱的不同区域，因此被认为具有互补性[29,30]。尽管金在可见光和近红外范围表现出优异性能，但在中红外范围内，其光学消光系数过高且共振较宽。另一方面，石墨烯等离激元可以精细调谐至中红外范围，最长可达约 6.4 μm，超过该波长后会因光学声子而衰减[6]。在这里，我们将利用间隙等离激元，将金棒共振调谐至 8-10 μm 窗口。间隙等离激元的概念已得到充分研究和论述[31-34]，而将共振移至中红外范围的机制与杂化机制类似[31]。

该设计如图4(a)所示。 金纳米棒与金平面之间由一层薄的15 nm介电（Al_2O_3）层和石墨烯隔开。当与光耦合时，金纳米棒在其下方的金属平面上诱导出镜像电荷，金属平面与金纳米棒发生耦合。因此，这种相互作用产生的成键模位于约9.1 μm的中红外波段，如石墨烯费米能级为0 eV时图4(c)中的光谱所示。随着石墨烯费米能级的升高，石墨烯等离激元被激发，石墨烯间隙等离激元与金间隙等离激元之间发生杂化。我们可以观察到两个新的杂化模，而图4(e)和图4(f)所示的电荷密度分布和近场图像与图1中的杂化图景一致。以掺杂作为失谐参数时，我们观察到反交叉行为；在失谐最小的点（E_F = 0.18 eV），杂化模之间的间隔为$2g$ = 23.0 meV。

我们将这一耦合值与杂化模式共振的线宽进行比较 y_+=24.9 meV 和 y_-= 8.3 meV。在这一设计中，耦合速率 $2g > (y_+ + y_-)/2$，表明该系统处于强耦合区。在此区域内，两种模式交换能量的速率快于其耗散速率，从而产生寿命更长的等离激元和更窄的共振。这一点可以通过比较 E_F = 0 (26.6 meV) 处金间隙等离激元与杂化共振的线宽得到清楚体现。

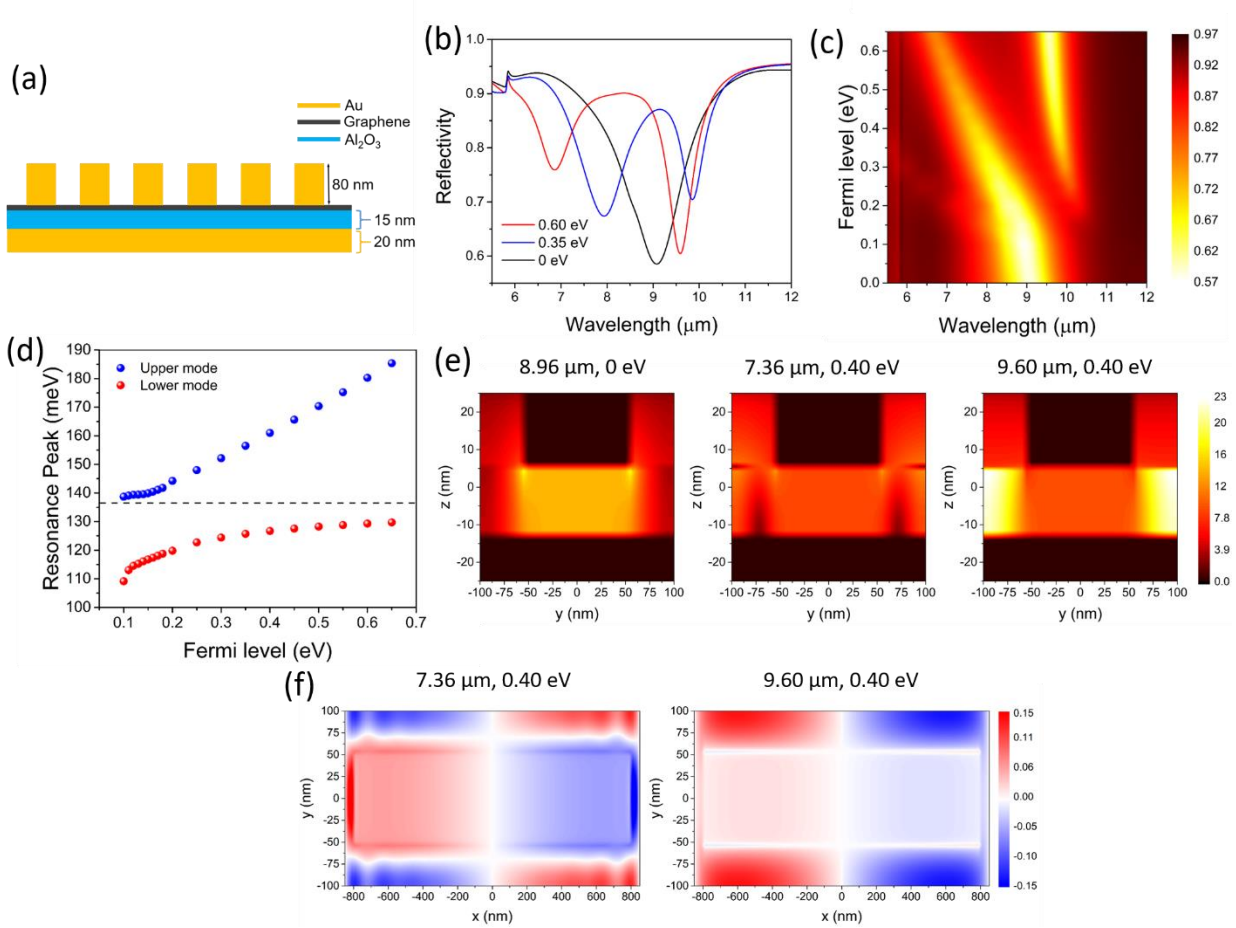


图4。用于同频共振的杂化金-石墨烯超表面设计。a）超表面横截面示意图。周期阵列的参数（图2(a)所示为俯视图）为 a_x = 1600 nm、a_y = 110 nm、c_x = 90 nm、c_y = 100nm。b）计算得到的超表面在石墨烯费米能级三个不同取值下的反射率，显示出可调谐的对称模式和反对称模式。石墨烯的阻尼参数设为13 meV。c）在更大范围的石墨烯费米能级下计算得到的超表面反射率。d）多个费米能级下的共振峰。杂化模式之间的最小间隔为0.18 eV，对应于Δ = 23 meV。e）计算得到的间隙等离激元近场分布，分别对应 E_F = 0 eV 和λ = 8.96 μm（左）、E_F = 0.40 eV 和 λ = 7.36 μm（中）、以及 E_F = 0.40 eV 和 λ = 9.60 μm（右）。场在 x=700nm 位置计算。f）计算得到的电荷密度图（任意单位），分别对应 E_F = 0.40 eV 和 λ = 7.36 μm（左）、E_F = 0.40 eV 和λ = 9.60 μm（右）。

在上述假设中，我们略微低估了金与石墨烯等离激元之间的耦合强度。这是因为调节石墨烯的费米能级也会改变石墨烯等离激元的阻尼率。具体而言，在较低掺杂水平下，带间阻尼更为显著，这会抑制耦合强度。在耦合谐振子模型中，杂化（正常）模式的频率由下式给出[35,36]

$$\omega_{\pm} = \omega_0 - i\left(\frac{\gamma_{Au}}{2} + \frac{\gamma_{gr}}{2}\right) \pm \frac{1}{2}\sqrt{\Omega^2 - \left(\frac{\gamma_{Au}}{2} - \frac{\gamma_{gr}}{2}\right)^2} \quad (1)$$

其中，在我们的案例中，ω_0 是 E_F = 0 eV 处的共振频率，γ_{Au} 和 γ_{gr} 分别是金和石墨烯等离激元的阻尼速率，而 Ω 是金-石墨烯等离激元的相互作用势（Ω = 2g，适用于$\gamma_{Au} = \gamma_{gr}$）。因此，杂化模式的频率应与 ω_0等距。这发生在 E_F =0.27 eV 处，此时 ω_+=149.7 meV、ω_- = 123.5 meV，且耦合速率 2g 为 = 26.2 meV。

最后，随着费米能级升高，成键模的电荷密度分布仍集中在石墨烯上（呈石墨烯特征，见图 4(f) 右图），这与图 1(c) 所示的杂化图像相符。然而，对于反键模式，电荷密度分布在金和石墨烯上（见图 4(f) 左图），呈现出真正的杂化特征。在图 4(f) 左侧的电荷密度图中，可以观察到电荷密度的空间调制。这是由沿 x 轴方向被金纳米棒激发的传播石墨烯等离激元引起的；它们与金纳米棒之间（沿 y 轴方向）的局域等离激元发生干涉。

讨论与总结

我们提出了一种简单的设计，可实现石墨烯与金等离激元之间的杂化，直观呈现二者相互作用的微观图像，并为未来构建更复杂的结构以增强场局域化提供了可能。利用商用大面积 CVD 生长石墨烯场效应晶体管，我们展示了中红外区域的窄共振；仅通过适度的 0.35 eV 化学掺杂，即实现了高达 17% 的透射调制。我们的器件还实现了双频带调制，调制率为 20%，（3 dB）速率最高可达 16 kHz。通过减小器件面积，进而降低器件的片电阻，还有望进一步提高开关速度。

我们设计中的共振具有可调谐、窄带的特性，因此非常适用于中红外超表面。 超表面由表面上的亚波长粒子阵列构成，可与入射光耦合 [31,37-41]。阵列中每个粒子的几何形状都可以经过设计，在亚波长尺度上改变入射光的振幅、相位和偏振，从而实现透镜成像等功能

[42,43]、波束操控 [41,44]、全息术 [45,46]和非线性 [47-50]。我们采用匹配共振的金属覆镜设计，提供了两个不同区域，可在其中控制中红外辐射的振幅和相位。此外，光谱中心处的尖锐谷值类似于电磁诱导透明谷，可用于观测中红外范围内电调谐的“慢光” [51]。

通过优化介电栅材料、介电层厚度、阵列尺寸以及顶面与底面之间的折射率匹配等参数，可以提高器件的消光率。补充信息中介绍了采用 Al_2O_3 作为栅介电层的超表面计算结果，并显示出增强的消光率。在寻找最佳参数时，可以采用基于杂化理论的理性方法或逆向设计方法[52]，也可以将二者结合使用。

我们的设计暴露于空气中的特性，可能会大幅促进其在生物传感[53]和气体检测 [54]等方面的应用。此外，多重共振可以增强相干反斯托克斯拉曼信号。最后，还可以设想其在可调谐中红外带通滤波器、热辐射主动控制和冷却等方面的应用。

补充信息

有关方法、器件设计与制备、光学和电学表征，以及采用 Al_2O_3 基底的失谐超表面计算的内容，详见补充信息。

致谢

本研究部分工作在 CUNY研究生中心 Advanced Science Research Center 的纳米加工设施中完成。作者感谢 Milan Begliarbekov 博士就样品制备所提供的宝贵讨论。

数据可用性声明

支持本研究的数据可应要求提供。

利益冲突

作者声明不存在利益冲突。

参考文献

1. Nair, R. R.; Blake, P.; Grigorenko, A. N.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Stauber, T.; Peres, N. M. R. .; Geim, A. K. 精细结构常数决定石墨烯的可见光透明度。《科学》2008年，32 *0,* 1308. 2. Yu, S.; Wu, X.; Wang, Y.; Guo, X.; Tong, L. 用于光调制的二维材料：挑战与机遇。《先进材料》（魏恩海姆）2017年，29，1606128-n/a. 3. Sun, Z.; Martinez, A.; Wang, F. 采用二维层状材料的光调制器。《自然·光子学》2016年，10，227-238. 4. de Abajo, F. J. G. 石墨烯等离激元学：挑战与机遇。《ACS光子学》2014年，1，135- 152. 5. Atwater, H. A.; Lopez, J. J.; Sherrott, M.; Jang, M. S.; Brar, V. W. 石墨烯纳米谐振器中高度局域且可调谐的中红外等离激元学。2013年。6. Yan, H.; Low, T.; Zhu, W.; Wu, Y.; Freitag, M.; Li, X.; Guinea, F.; Avouris, P.; Xia, F. 石墨烯纳米结构中中红外等离激元的阻尼途径。《自然·光子学》2013年，7，394-399. 7. Low, T.; Avouris, P. 从太赫兹到中红外应用的石墨烯等离激元学。《ACS纳米》2014年，8，1086-1101. 8. Brar, V. W.; Sherrott, M. C.; Jang, M. S.; Kim, S.; Kim, L.; Choi, M.; Sweatlock, L. A.; Atwater, H. A.

石墨烯等离激元谐振器中红外辐射的电子调制。《自然·通讯》2015年，6，7032。9. Alcaraz Iranzo, D.; Nanot, S.; Dias, E. J. C.; Epstein, I.; Peng, C.; Efetov, D. K.; Lundeberg, M. B.; Parret, R.; Osmond, J.; Hong, J.; Kong, J.; Englund, D. R.; Peres, N. M. R.; Koppens, F. H. L. 利用范德华异质结构探测等离激元的极限局域能力。《科学》（美国科学促进会）2018年，360，291-295。10. Fang, Z.; Thongrattanasiri, S.; Schlather, A.; Liu, Z.; Ma, L.; Wang, Y.; Ajayan, P. M.; Nordlander, P.; Halas, N. J.; García de Abajo, F. J. 石墨烯纳米结构中局域等离激元的栅控可调性与杂化。《ACS纳米》2013年，7，2388-2395。11. Fang, Z.; Wang, Y.; Schlather, A. E.; Liu, Z.; Ajayan, P. M.; García de Abajo, F. J.; Nordlander, P.

Zhu, X.; Halas, N. J. 利用石墨烯纳米盘阵列实现主动可调吸收增强。《Nano letters》2014，14，299–304。12. Guo, Q.; Yu, R.; Li, C.; Yuan, S.; Deng, B.; García de Abajo, F. J.; Xia, F. 室温下中红外石墨烯等离激元的高效电学探测。《自然·材料》2018年，17，98

992. 13. Kim, S.; Jang, M. S.; Brar, V. W.; Tolstova, Y.; Mauser, K. W.; Atwater, H. A. 电子调谐的

亚波长金属耦合石墨烯等离激元带中的异常光学透射
狭缝阵列。《自然·通讯》2016年，7，12323。

14. Zhang, J.; Guo, C.; Liu, K.; Zhu, Z.; Ye, W.; Yuan, X.; Qin, S. 纳米结构石墨烯薄膜中的相干完美吸收与透明。Optics express 2014年，22，12524-12532。15. Kim, S.; Jang, M. S.; Brar, V. W.; Mauser, K. W.; Kim, L.; Atwater, H. A. 石墨烯中的电子可调完美吸收。Nano letters 2018年，18，971-979。16. Zeng, B.; Huang, Z.; Singh, A.; Yao, Y.; Azad, A. K.; Mohite, A. D.; Taylor, A. J.; Smith, D. R.; Chen, H. 用于高速中红外光调制和单像素成像的杂化石墨烯超表面。Light, science & applications 2018年，7，51-8。17. Prodan, E.; Radloff, C.; Halas, N. J.; Nordlander, P. 复杂纳米结构等离激元响应的杂化模型。《科学》2003年，302，419-422。18. Tserkezis, C.; Esteban, R.; Sigle, D. O.; Mertens, J.; Herrmann, L. O.; Baumberg, J. J.; Aizpurua, J. 等离激元天线与腔模的杂化：纳米颗粒-镜面纳米间隙中的极端光学。Physical review. A, Atomic, molecular, and optical physics 2015年，92。19. Halas, N. J.; Lal, S.; Chang, W.; Link, S.; Nordlander, P. 强耦合金属纳米结构中的等离激元。Chemical reviews 2011年，111，3913-3961。20. Nordlander, P.; Oubre, C.; Prodan, E.; Li, K.; Stockman, M. I. 纳米颗粒二聚体中的等离激元杂化。Nano letters 2004年，4，899-903。21. Mou, N.; Sun, S.; Dong, H.; Dong, S.; He, Q.; Zhou, L.; Zhang, L. 石墨烯超表面中杂化诱导的宽带太赫兹波吸收。Optics express 2018年，26，11728-11736。22. FEI, Z.; RODIN, A. S.; FOGLER, M. M.; CASTRO, A. H.; LAU, C. N.; KEILMANN, F.; BASOV, D. N.; ANDREEV, G. O.; BAO, W.; MCLEOD, A. S.; WAGNER, M.; ZHANG, L. M.; ZHAO, Z.; THIEMENS, M.; DOMINGUEZ, G. 红外纳米成像揭示的石墨烯等离激元栅极调谐。《自然》（伦敦）2012年，487，82-85。23. Alonso-González, P.; Nikitin, A. Y.; Golmar, F.; Centeno, A.; Pesquera, A.; Vélez, S.; Chen, J.; Navickaite, G.; Koppens, F.; Zurutuza, A.; Casanova, F.; Hueso, L. E.; Hillenbrand, R. 利用共振金属天线和空间电导率分布调控石墨烯等离激元。Science (American Association for the Advancement of Science) 2014年，344，1369-1373。24. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. 原子级薄碳膜中的电场效应。《科学》2004年，306，666-669。25. Neubrech, F.; Huck, C.; Weber, K.; Pucci, A.; Giessen, H. 使用共振纳米天线的表面增强红外光谱。Chemical reviews 2017年，117，5110-5145。26. Kundu, J.; Le, F.; Nordlander, P.; Halas, N. J. 纳米壳聚集体基底上的表面增强红外吸收（SEIRA）光谱。Chemical physics letters 2008年，452，115-119。27. Gunde, M. K. 非晶二氧化硅中的振动模。Physica. B, Condensed matter 2000年，292，286-295。

28. Palik, E. D. 《固体光学常数手册》；Elsevier：圣迭戈，1998年；。29. Pile, D. 石墨烯与金属等离激元的比较。《自然·光子学》2013年，7，420。30. Buljan, H.; Jablan, M.; Soljačić, M. 石墨烯中等离激元的阻尼。《自然·光子学》2013年，7，346348-。31. Tserkezis, C.; Esteban, R.; Sigle, D. O.; Mertens, J.; Herrmann, L. O.; Baumberg, J. J.; Aizpurua, J. 等离激元天线与腔模的杂化：纳米颗粒-镜面纳米间隙的极端光学。《Physical review. A, Atomic, molecular, and optical physics》2015年，92。32. Neutens, P.; Van Dorpe, P.; De Vlaminck, I.; Lagae, L.; Borghs, G. 金属-绝缘体-金属波导中受限间隙等离激元的电学检测。《自然·光子学》2009年，3，283-286。33. Ding, F.; Yang, Y.; Deshpande, R. A.; Bozhevolnyi, S. I. 间隙表面等离激元超表面综述：基础与应用。《纳米光子学》2018年，7，1129-1156。34. Kim, J.; Lee, C.; Lee, Y.; Lee, J.; Park, S.; Park, S.; Nam, J. 等离激元间隙纳米结构的合成、组装、光学性质及传感应用（《先进材料》46/2021）。《先进材料》（魏因海姆）2021年，33，2170360-n/a。35. Törmä, P.; Barnes, W. L. 表面等离激元极化激元与发射体之间的强耦合：综述。《物理学报告》2015年，78，013901。36. Savona, V.; Andreani, L. C.; Schwendimann, P.; Quattropani, A. 半导体微腔中的量子阱激子：弱耦合区与强耦合区的统一处理。《固态通信》1995年，93，733-739。37. Yu, N.; Genevet, P.; Kats, M. A.; Aieta, F.; Tetienne, J.; Capasso, F.; Gaburro, Z. 具有相位不连续性的光传播：广义反射定律与折射定律。《科学》2011年，334，333-337。38. Yu, N.; Capasso, F. 利用定制超表面实现平面光学。《自然·材料》2014年，13，139-150。39. Lin, D.; Fan, P.; Hasman, E.; Brongersma, M. L. 介电梯度超表面光学元件。《科学》（美国科学促进会）2014年，345，298-302。40. Bomzon, Z.; Kleiner, V.; Hasman, E. 亚波长光栅对空间变化偏振态进行操控时的潘查拉特南–贝里相位。《光学快报》2001年，26，1424-1426。41. Ni, X.; Emani, N. K.; Kildishev, A. V.; Boltasseva, A.; Shalaev, V. M. 宽带光弯曲，采用】【。

h

等离激元纳米天线。《科学》（美国科学促进会）2012年，335，427。42. Khorasaninejad, M.; Capasso, F. 金属透镜。《科学》（美国科学促进会）2017年，358，1146。43. Avayu, O.; Almeida, E.; Prior, Y.; Ellenbogen, T. 用于多光谱消色差光学的复合功能超表面。《自然·通讯》2017年，8，14992。

44. Arbabi, A.; Horie, Y.; Bagheri, M.; Faraon, A. 介电超表面可实现对相位的完全控制和偏振的完全控制，同时具备亚波长空间分辨率和高透射率。《自然·纳米技术》2015年，10，937-943。45. Larouche, S.; Tsai, Y.; Tyler, T.; Jokerst, N. M.; Smith, D. R. 红外超材料相位全息图。《自然·材料》2012年，11，450-454。46. Ni, X.; Kildishev, A. V.; Shalaev, V. M. 用于可见光的超表面全息图。《自然·通讯》2013年，4，2807。47. Li, G.; Zhang, S.; Zentgraf, T. 非线性光子超表面。《自然综述：材料》2017年，2，17010。48. Segal, N.; Keren-Zur, S.; Hendler, N.; Ellenbogen, T. 利用基于超材料的非线性光子晶体控制光。《自然·光子学》2015年，9，180-184。49. Almeida, E.; Bitton, O.; Prior, Y. 用于全息术的非线性超材料。《自然·通讯》2016年，7，12533。50. Almeida, E.; Shalem, G.; Prior, Y. 等离激元超表面中的亚波长非线性相位控制与异常相位匹配。《自然·通讯》2016年，7，10367。51. Zhang, S.; Genov, D. A.; Wang, Y.; Liu, M.; Zhang, X. 超材料中的等离激元诱导透明。《物理评论快报》2008年，101，047401。52. Molesky, S.; Lin, Z.; Piggott, A. Y.; Jin, W.; Vucković, J.; Rodriguez, A. W. 纳米光子学中的逆向设计。《自然·光子学》2018年，12，659-670。53. Rodrigo, D.; Limaj, O.; Janner, D.; Etezadi, D.; de Abajo, F. J. G.; Pruneri, V.; Altug, H. 中红外

d

基于石墨烯的等离激元生物传感。《科学》2015年，349，165-168。54. Bareza, N. J.; Gopalan, K. K.; Alani, R.; Paulillo, B.; Pruneri, V. 利用可逆化学掺杂调谐的石墨烯等离激元进行中红外气体传感。《ACS光子学》2020年，7，879-884。

补充信息，适用于

石墨烯-金等离激元的杂化，实现中红外辐射的主动控制

Matthew Feinstein，Euclides Almeida*

美利坚合众国纽约州法拉盛 11367，纽约市立大学皇后学院物理系

纽约市立大学研究生中心，美国纽约州纽约市 10016*作者电子邮箱：*euclides.almeida@qc.cuny.edu*

方法

数值模拟

该器件的设计使用 Lumerical FDTD 软件包完成。硅、金、铬、SiO_2 和 Al_2O_3 的光学常数取自 Palik手册 ，石墨烯的电导率则采用二维石墨烯电导率模型 [2]。该模型将光学电导率计算为带内（σ_{intra}）和带间（σ_{inter}）电导率之和：

$$\sigma(\omega) = \sigma_{intra}(\omega) + \sigma_{inter}(\omega)$$

带内和带间电导率分别为：

$$\sigma_{intra}(\omega) = \sigma_{intra}(\omega, \mu, \Gamma, T) = \frac{ie^2}{\pi\hbar^2(\omega - i2\Gamma)} \int_0^\infty \varepsilon \left(\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} - \frac{\partial f(-\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon$$

$$\sigma_{inter}(\omega) = \sigma_{inter}(\omega, \mu, \Gamma, T) = \frac{ie^2(\omega - i2\Gamma)}{\pi\hbar^2} \int_0^\infty \frac{f(-\varepsilon) - f(\varepsilon)}{(\omega - i2\Gamma)^2 - 4(\varepsilon/\hbar)^2} d\varepsilon$$

其中 μ 为化学势，Γ 是唯象（石墨烯）阻尼参数，T 为温度，e 为元电荷，$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp[(\varepsilon - \mu)/k_B T] - 1}$ 是费米-狄拉克分布。k_B 是玻尔兹曼常数。在对我们制备的超表面进行仿真时，唯象参数设为 0.02 eV。该模型未考虑 6.3 μm 以下由石墨烯声子引起的等离激元阻尼，因此我们的计算仅针对较长波长下的石墨烯等离激元。

器件制造

使用了 Graphenea 的 GFET S11 [3]。它是一种商业生产的芯片，其化学气相沉积石墨烯转移到厚度为 90 nm、位于 p 型掺杂硅上的二氧化硅层上。Graphenea 通过光刻技术制备与金焊盘接触的石墨烯微结构。石墨烯的迁移率为 2472cm2/V·s。随后，我们通过电子束光刻工艺在石墨烯贴片上制备超表面。旋涂双层 PMMA，并用电子束曝光以形成沉积掩模。底层为 2% 固含量、分子量 495K 的 PMMA 茴香醚溶液（Kayaku PMMA 950K A2），顶层为 4% 固含量、分子量 950K 的 PMMA 茴香醚溶液（Kayaku PMMA 950 A4）。两层分别以 4000 RPM 旋涂，升速为 500 RPM/s，持续 60 s，每次旋涂后均在 180 C 下烘烤 90 s。使用 Elionix 50 keV 设备对光刻胶进行曝光，束流为 200 pA，步距为 2 nm，每次曝光时间为 0。184 μs 。用 MIBK 与 IPA 按 1:3 配比的稀释液显影沉积掩模（60 s），随后置于 IPA 中清洗（30 s）。通过掩模依次沉积 3 nm Cr（黏附层，0.3 Å/s）和 25 nm Au（0.5 Å/s），制成超表面的金纳米棒。采用丙酮剥离工艺，获得图 2(a) 所示的洁净超表面。将 GFET S11 固定在印刷电路板上，并使用导电环氧树脂（EPO-TEK，H20E）将金焊盘引线键合。

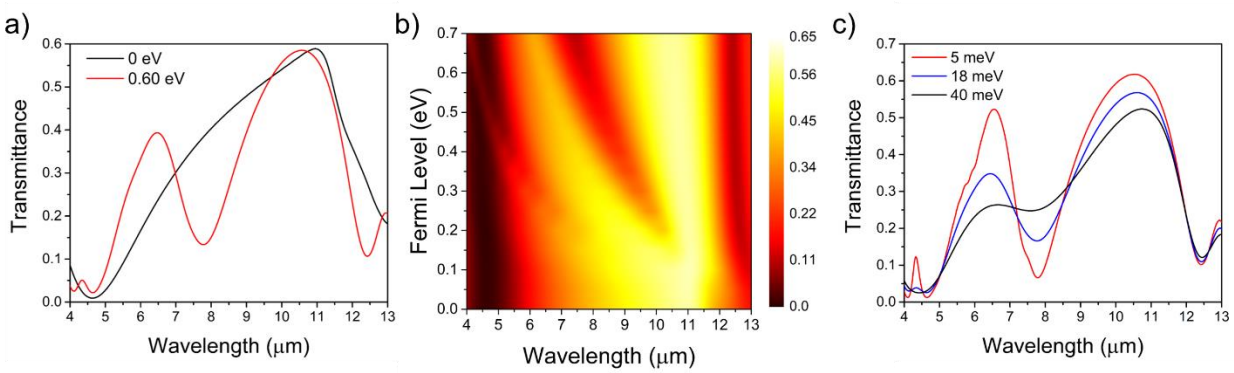
光学与电学表征

使用自制红外显微镜测量器件的透射率光谱。该显微镜配备傅里叶变换红外光谱仪（Newport MIR8035），并连接碲镉汞探测器（Newport 80026 MCT）。FTIR 光谱仪的分辨率设为 8 cm^{-1}。宽带 SiC 中红外光源（Newport 80007 SiC）通过金抛物面镜聚焦到样品上，光斑大小与超表面阵列相当。ZnSe 聚焦透镜收集透射光，并通过电动翻转镜将其导向红外相机（用于定位）或 FTIR（用于光谱分析）。此外，还从附近一块未覆盖石墨烯超表面的二氧化硅/硅区域采集光谱，用于将光谱归一化至 SiC 光源。显微镜后放置 ZnSe 线栅线性偏振片（Thorlabs, WP25H-Z），以透射偏振方向沿金纳米棒长轴的红外光。还采集信号被阻断时的热背景，以便从数据中去除热背景。

通过向器件的硅背栅施加电压（Keithley 2400），同时在源漏电压为 1 mV 时测量源漏电流（Keithley 2401），调节石墨烯的化学势。利用这些源测量单元，测得石墨烯器件的转移曲线。施加栅极电压时，石墨烯的本征掺杂会缓慢但明显地发生偏移，这表现为源漏电流的变化。实验期间，选定一个对应于目标化学势的目标电流，并实时调节栅极电压以维持该目标电流。

中-红外辐射调制

频率调制数据采用与透射率测量相同的光学装置获取，但光被直接引导至 MCT 探测器，而未经过 FTIR。使用中心波长分别为 7.5 μm（Edmund Optics，#17-247）和 11.5 μm（Thorlabs，FB11500- 500）的中红外带通滤光片，以选择超表面的不同共振。使用任意波形发生器（Keithley 3390）和电压放大器（Thorlabs，HVA200）调制栅极电压，为栅极提供正弦高电压。使用 200 kHz 锁相放大器（Stanford Research Systems，SR 830）测量 MCT 探测器输出的均方根电压。MCT 探测器的响应度在 200 Hz 以下开始下降。



补充 图 1。 使用 Al 仿真混合超表面$_2$**O$_3$** 硅上的栅介电层。

A) 石墨烯费米能级为 E_F = 0 eV（黑色曲线）和 E_F= 0.60 eV（红色曲线）时超表面的计算透射率。阵列参数如下（俯视图见图 2(a)）： ax = 900 nm、ay = 60nm、cx = 150 nm、cy = 100 nm。金纳米棒的高度为 h = 20 nm，Al_2O_3间隔层的厚度为 t = 15 nm。石墨烯的阻尼参数为 13 meV。b) 不同 E_F 下超表面的计算透射率。c) 石墨烯阻尼参数分别为 5 meV（红色）、18 meV（蓝色）和 40 meV（黑色）时的计算结果。在此仿真中，E_F = 0.6 eV。

参考文献

[1] E. D. Palik 和 G. Ghosh，《固体光学常数手册》（五卷套装）（Elsevier Science & Technology，圣路易斯，1997）。

[2] G. Hanson，《应用物理学杂志》 **103**, 064302（2008年）。

[3] *Graphenea*, *www.graphenea.com/collections/buy-gfet-models-for-sensing-applications/products/gfet-s11-for-sensing-applications*，2023年。